Improving the photocatalytic activity of bismuth oxide nanostructures by additive of molybdenum precursor

Maryam Gholkheyri-Talebe-Gheshlaghi[1], Yashar Azizian-Kalandaragh[1,2], Gholamreza Pirgholi-Givi [*1,2]

[1]Department of Physics, University of Mohaghegh Ardabili, P.O. Box 179, Ardabil, Iran

[2]Department of Engineering Sciences, Faculty of Advanced Technologies, Sabalan University of Advanced Technologies (SUAT), Namin, Iran

Received: 08.04.2020 Final revised: 23.01.2021 Accepted: 26.04.2021

DOI: 10.22055/JRMBS.2021.16784

Abstract

In this study, pure bismuth oxide (Bi2O3) nanostructures and bismuth oxide- molybdenum bismuth oxide (Bi2O3/ Bi2MoO6) nanocomposites with additive 2, 4, 6, 8, 10 and 12cc values of molybdenum precursor (Na2MoO4.2H2O) were prepared by ultrasound assisted-method, and the effect of additive values of molybdenum precursor has been studied on the photocatalytic activity of pure bismuth oxide nanostructures by removing methylene blue from the water. The structural, morphological and optical properties of these nanostructures have been investigated by TGA/DTA, XRD, SEM and UV-Vis analyzes. The results of XRD show that with increasing of additive values of molybdenum precursor, the intensity of bismuth oxide diffraction peaks decreases and the intensity of bismuth oxide molybdenum diffraction peaks becomes more apparent. SEM images show change in the nanocomposite's morphology and their size due to additive of molybdenum precursor. The energy gap of nanocomposites was calculated by UV-Vis spectrum, and the results showed that, the energy gap of the samples has been reduced with increasing the amount of molybdenum precursor. Also, the results of photocatalytic activity showed that the nanocomposite containing 2cc molybdenum precursor has the highest photocatalytic activity among the prepared samples and removed 100% methylene blue from the water within 24 minutes.

Keywords: Nanostructures, Bismuth oxide, Additive of molybdenum precursor, Band gap, Photocatalytic activity

* Corresponding Author: rezapirgholi@gmail.com

Creative Commons Attribution 4.0 International License This work is licensed under a

بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارهای اکسید بیسموت از طریق افزودنی نمک مولیبدن

**مریم گل خیری طالب قشلاقی[1]، یاشار عزیزیان کلاندرق[1,2]، غلامرضا پیرقلی گیوی[1,2]*

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران[1]

گروه علوم مهندسی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه فناوری های نوین سبلان، نمین، ایران[2]

دریافت:1399/01/20 ویرایش نهایی: 1399/11/04 پذیرش: 1400/02/06

DOI: 10.22055/JRMBS.2021.16788

چکیده

در این پژوهش، نانوساختارهای اکسید بیسموت خالص (Bi_2O_3) و نانوکامپوزیت‌های اکسید بسیموت- اکسید بیسموت مولیبدنیوم ($Bi2O3/Bi_2MoO_6$) با افزودنی مقادیر 2، 4، 6، 8، 10 و 12 سی سی نمک مولیبدن ($Na_2MoO_4.2H_2O$) به‌روش فراصوت تهیه شده و تأثیر میزان افزودنی آن بر فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید بیسموت خالص، از طریق حذف متیلن بلو از آب آشامیدنی مورد مطالعه قرار گرفته است. ویژگی‌های ساختاری، ریخت شناسی و خواص اپتیکی این نانوکامپوزیت‌ها، از طریق آنالیز حرارتی-(TGA DTA)، الگوی پراش پرتو ایکس(XRD)، میکروسکپی الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش-(UV Vis)مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد با افزایش میزان افزودنی نمک مولیبدن، از شدت قله‌های پراش اکسید بیسموت کاسته شده و قله‌های اکسید بیسموت مولیبدنیوم آشکارتر می‌شوند. تصاویر SEM نشان دهنده تغییر ریخت نانوکامپوزیت‌ها و اندازهٔ آنها در اثر افزایش افزودنی نمک مولیبدن است. از طریق طیف جذبی مرئی- فرابنفش، مقدار گاف انرژی نانوکامپوزیت‌ها محاسبه شده و نتایج نشان داد که افزایش میزان نمک مولیبدن، موجب کاهش گاف انرژی نمونه‌ها شده است. همچنین نتایج بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نشان داد که نانوکامپوزیت حاوی2 cc نمک مولیبدن با تخریب 100% متیلن بلو در مدت زمان 24 دقیقه، دارای بالاترین فعالیت فوتوکاتالیستی در بین نمونه‌های تهیه شده می‌باشد.

کلیدواژگان: نانوساختارها، اکسید بیسموت، افزودنی نمک مولیبدن، گاف انرژی، فعالیت فوتوکاتالیستی

مقدمه

افزایش آگاهی جامعه از خطرات جبران ناپذیر آلودگی محیط زیست ناشی از تخلیه پساب‌های صنایع و کارخانجات به آب‌های سطحی، و ورود مواد آلاینده به طبیعت باعث شده است که در دهه‌های اخیر، مسئلهٔ حفاظت از محیط زیست به یک چالش جهانی تبدیل شده و توجه محققان و دانشمندان زیادی را به خود جلب کند [۱،۲]. مواد شیمیایی از جمله مواد رنگ‌زای آلی از قبیل متیلن بلو(MB)، متیل اورانژ(MO)، رودامین ب(RhB) که به‌عنوان مواد سرطان‌زا شناخته میشوند، به‌طور گسترده در صنایع مختلف مانند صنایع نساجی، چرم، کاغذ، پلاستیک، صنایع غذایی و دارویی، لوازم آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شوند و حجم

* نویسنده مسئول: rezapirgholi@gmail.com

Creative Commons Attribution 4.0 International License This work is licensed under a

بالایی از پساب‌های رنگی را تولید می‌کنند که امکان دفع مستقیم آنها توسط محیط زیست مقدور نیست [3]. متیلن بلو با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ و طول موج جذب λ_{max} =662 nm یکی از رنگ‌های آروماتیک است که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، رنگسازی، پتروشیمی و پزشکی استفاده می‌شود [3]. از جمله روش‌های مورد استفاده جهت تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و حذف رنگ‌ها می‌توان به‌روش‌های تبادل یونی [4]، جذب سطحی بر روی کربن فعال [5]، فرآیندهای زیستی، فرآیندهای شیمیایی، فیلتراسیون غشایی [6] و اکسیداسیون الکتروشیمیایی [7] اشاره کرد. یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف رنگ‌ها، روش اکسایش پیشرفته می‌باشد. فرآیندهایی که طی آنها رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید می‌شوند، جزء فرآیندهای اکسایش پیشرفته به‌شمار می‌آیند که فرآیندهای فوتوکاتالیستی یکی از آنها می‌باشد. تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل کلید اصلی تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی است. رادیکال فعال هیدروکسیل یک اکسید کنندهٔ قوی بوده و به‌سرعت و به‌صورت انتخابی قادر به اکسیداسیون و تخریب طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی می‌باشد. در سال‌های اخیر، فن‌آوری فوتوکاتالیست به‌عنوان یکی از راهکارهای زیست محیطی مطرح برای تصفیهٔ پساب‌های آلوده در کشورهای صنعتی بوده و به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. این مطالعات با هدف درک فرآیندهای اساسی و ساختاری و همچنین افزایش کارایی فوتوکاتالیست‌ها به‌منظور کنترل آلودگی آب، هوا و خاک صورت گرفته است [8-10].

فوتوکاتالیست‌های معدنی مخصوصاً نیم‌رساناهای اکسیدهای فلزی از قبیل SnO_2, CdS, ZnO, TiO_2 به‌واسطهٔ دارا بودن مزایایی از قبیل پایداری بالا در مقایسه با عوامل ضد میکروبی آلی، هزینهٔ پایین و قابلیت تصفیهٔ آسان آب، به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که به‌دلیل داشتن گاف انرژی بالا در ناحیه فرابنفش فعال می‌باشند [11،12]. در میان نیم‌رساناهای فوتوکاتالیست مواد بر پایهٔ بیسموت مانند BiOI, Bi_2O_3, $BiVO_4$, به‌علت عدم سمیت، پایداری شیمیایی و کارایی فوتوکاتالیستی عالی تحت نور مرئی، به‌عنوان کاتالیست کارآمد مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند [13،14]. اکسید بیسموت دارای شش ساختار بلوری متفاوت است که دو فاز α-Bi_2O_3 با ساختار بلوری مونوکلینیک دردمای پایین و δ-Bi_2O_3 با ساختار بلوری مکعبی مرکز حجمی در دمای بالا، پایدارهستند [15،16]. اکسید بیسموت یک نیم‌رسانای با گاف انرژی پهن [17] بوده و به‌واسطهٔ داشتن ضریب شکست بالا، ضریب دی الکتریک بالا [18] و خاصیت فوتوکاتالیستی [15] در زمینهٔ سنسورهای گاز، سلول‌های فوتوولتائیک، ترموالکتریک‌ها، ابرخازن‌ها، لایه‌نشانی اپتیکی، پیل‌های سوختی و فوتوکاتالیست‌ها استفاده شده‌اند [15،19،20].

روش‌های مختلفی برای تهیهٔ نانوساختارهای اکسید بیسموت وجود دارد که می‌توان به‌روش سل-ژل [21]، شعله اسپری پیرولیز [22]، پلی‌یول [23]، واکنش حالت جامد، استفاده از امواج میکروموج [24]، هیدروترمال و استفاده از امواج فراصوت [15] اشاره کرد. در میان روش‌های مذکور، روش استفاده از امواج فراصوت دارای مزایایی از قبیل تهیهٔ آسان، هزینهٔ پایین، سرعت بالا، و همگنی بالای محصول می‌باشد و به‌همین دلیل برای تهیهٔ نمونه‌ها در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است [17].

این پژوهش با هدف بررسی تأثیر افزودنی نمک مولیبدن، بر فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید بیسموت در ناحیهٔ مرئی صورت گرفته است. به‌همین منظور

نانوساختارهای اکسید بیسموت تهیه شده و تأثیر میزان افزودنی نمک مولیبدن بر خواص ساختاری، اپتیکی و فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش میزان افزودنی نمک مولیبدن، اندازهٔ نانوساختارها افزایش و گاف انرژی آنها کاهش یافته است. همچنین در بین نمونه‌های تهیه شده، بالاترین کارایی فوتوکاتالیستی مربوط به نمونهٔ حاوی 2cc منبع مولیبدن است که طی مدت 24دقیقه، موجب 100% حذف متیلن بلو از آب شده است.

کارهای آزمایشگاهی

مواد به‌کار رفته در این پژوهش شامل آب‌مقطر، بیسموت نیترات ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$)، سدیم مولیبدن دی‌هیدرات ($Na_2MoO_4.2H_2O$) است.

برای تهیهٔ نانوساختارهای اکسید بیسموت، ابتدا 20cc محلول نیترات بیسموت 0/2 مولار تهیه شده و به‌مدت 30 دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. محلول به‌دست آمده پس از شستشو و فیلتراسیون در دمای اتاق خشک شد. جهت تبدیل فاز هیدروکسید به اکسید، نانوپودر به‌دست آمده به‌مدت یک ساعت در دمای 475 درجهٔ سانتیگراد درون کوره قرار گرفت. واکنش مربوط به‌تشکیل و گذاز فاز نانوساختارهای هیدروکسید بیسموت به‌اکسید بیسموت مطابق رابطه زیر است:

$$Bi(NO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow Bi(OH)_3 + 3HNO_3$$
$$2Bi(OH)_3 \xrightarrow{475^{\circ}C} Bi_2O_3 + 3H_2O$$

همچنین برای تهیه نانوساختارهای حاوی مقادیر مختلف منبع مولیبدن، ابتدا محلول‌های 0/2 مولار سدیم مولیبدن‌دی‌هیدرات ($Na_2MoO_4.2H_2O$) با مقادیر 2، 4، 6، 8، 10، 12cc به‌صورت جداگانه تهیه شده و با 20 میلی‌لیتر محلول 0/2 مولار بیسموت نیترات ترکیب شدند. بقیهٔ مراحل تهیه، مشابه روش مذکور در تهیه نانوساختار اکسید بیسموت می‌باشد [25]. برای تهیهٔ نمونه‌ها، دستگاه اولتراسونیک ساخت ایران (شرکت فاپن نصیر) مورد استفاده قرار گرفته است. برای تعیین دمای مناسب کلسیناسیون، مطالعهٔ خواص ساختاری، ریخت‌شناسی سطح و خواص اپتیکی نانوساختارهای تهیه شده به‌ترتیب از دستگاه‌های آنالیز حرارتی مدل(TG/DTA- LINSEIS STA-PT 1000)، الگوی پراش پرتو ایکس Philips X pert از شرکت فیلیپس هلند با تابش Cukα (طول موج 1/54Å)، FESEM TeScan - Mira III, Czech Republic و دستگاه طیف سنجی مرئی-فرابنفش Shimadzu مدل UV-1800 استفاده شده است.

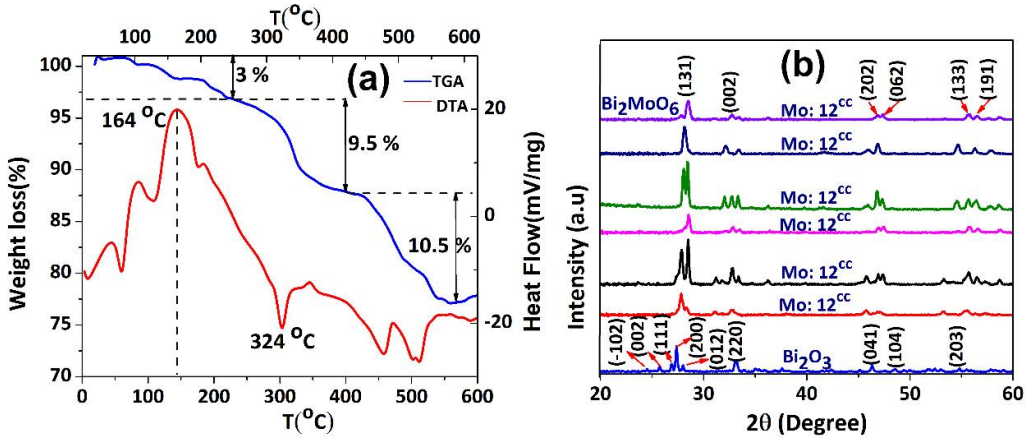
بحث و نتیجه‌گیری

نمودار TGA/DTA و الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده به‌ترتیب در شکل1a و 1b نشان داده شده است. از نمودار TGA شکل1a مشاهده می‌شود، با افزایش دما تا 560°C، نانوساختارها یک کاهش وزن کلی معادل 23% طی سه مرحله از خود نشان داده‌اند. اولین مرحلهٔ کاهش وزن در دمای 220°C برابر 3% است که مربوط به تبخیر آب از پیش‌مادهٔ بیسموت نیترات می‌باشد. دومین مرحلهٔ کاهش وزن تقریبا برابر 9/5% است که در دمای 420°C صورت گرفته و مربوط به تجزیهٔ پیش‌ماده‌ها و حذف آب درون ساختار می‌باشد. از دمای 420°C گذار از فاز هیدروکسید به اکسید شروع شده و بعد از کاهش وزن 10/5% در دمای 560°C کامل می‌شود. در نمودار DTA یک قله گرماگیر پهن در محدودهٔ دمایی 50-200°C ظاهر شده که مربوط به اولین مرحله کاهش وزن و تبخیر آب از پیش‌ماده می‌باشد. پیدایش

یک قله گرمازا در دمای 324°C و در محدودهٔ دمایی 200-400°C مربوط به تجزیهٔ پیش‌ماده است. قلهٔ گرمازای بعدی در اطراف دمای 475°C مربوط به تبدیل هیدروکسید بیسموت به اکسید بیسموت می‌باشد [۱۶،۲۶]. بنابراین دمای مناسب کلسیناسیون نانوپودرهای هیدروکسید برابر 475°C بوده و به‌همین دلیل نانوپودرهای تهیه شده در دمای مذکور به‌مدت یک ساعت در داخل کوره قرار گرفته اند. شکل1b الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختارهای اکسید بیسموت و اکسید بیسموت حاوی غلظت‌های مختلف منبع مولیبدن را نشان می‌دهد. قله‌های ظاهر شده در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه بدون مولیبدن، مطابق با داده‌های نظری کارت استاندارد (ICDD27-0053) مربوط به فاز مونوکلینیک اکسید بیسموت (Bi_2O_3) [15] بوده و قله‌های ظاهر شده در الگوی پراش پرتو ایکس نمونهٔ حاوی 12cc منبع مولیبدن، مطابق با داده‌های نظری کارت استاندارد (ICDD21-0102) مربوط به فاز اورتورومبیک اکسید بیسموت مولیبدنیوم (Bi_2MoO_6) [27] می‌باشد. از شکل1b مشاهده می‌شود که میزان غلظت‌های متفاوت منبع مولیبدن بر نحوهٔ شکل‌گیری و اندازهٔ نانوبلورها مؤثر بوده و با افزایش میزان افزودنی منبع مولیبدن، به‌تدریج از شدت قله‌های اکسید بیسموت کاسته شده و در نمونه با آلایش 12cc، فقط قله‌های اکسید بیسموت مولیبدنیوم ظاهر شده است. به‌عبارت دیگر، افزودن منبع مولیبدن باعث شده است که نمونهٔ Bi_2O_3 خالص به نانوکامپوزیت Bi_2O_3 /Bi_2MoO_6 تبدیل شده و با افزایش منبع مولیبدن، درصد فاز Bi_2MoO_6 در نانوکامپوزیت افزایش یافته است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که با افزایش میزان منبع مولیبدن، قله‌ها پهنتر شده و در نتیجه اندازهٔ نانوبلورک‌ها افزایش یافته است. اندازهٔ میانگین نانوبلورک‌های تمامی نمونه‌ها از طریق رابطهٔ1 محاسبه شده [24] و در جدول1 آمده است.

جدول1. میانگین اندازهٔ نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف منبع مولیبدن.

نمونه با مقادیر مختلف مولیبدن (cc)	اندازهٔ نانوبلورک‌ها (nm)
0	74
2	75
4	92
6	93
8	97
10	89
12	91



شکل1. a: نمودار TGA/DTA نانوساختارهای اکسید بیسموت، b: الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوکامپوزیت‌های اکسید بیسموت حاوی مقادیر 0، 2، 4، 6، 8، 10 و 12^{cc} منبع مولیبدن.

همان‌طور که نتایج جدول1 نشان می‌دهد با افزایش میزان افزودنی منبع مولیبدن، اندازه میانگین نانوساختارها نیز افزایش یافته است.

$$D = k\lambda / \beta cos(\theta) \qquad 1$$

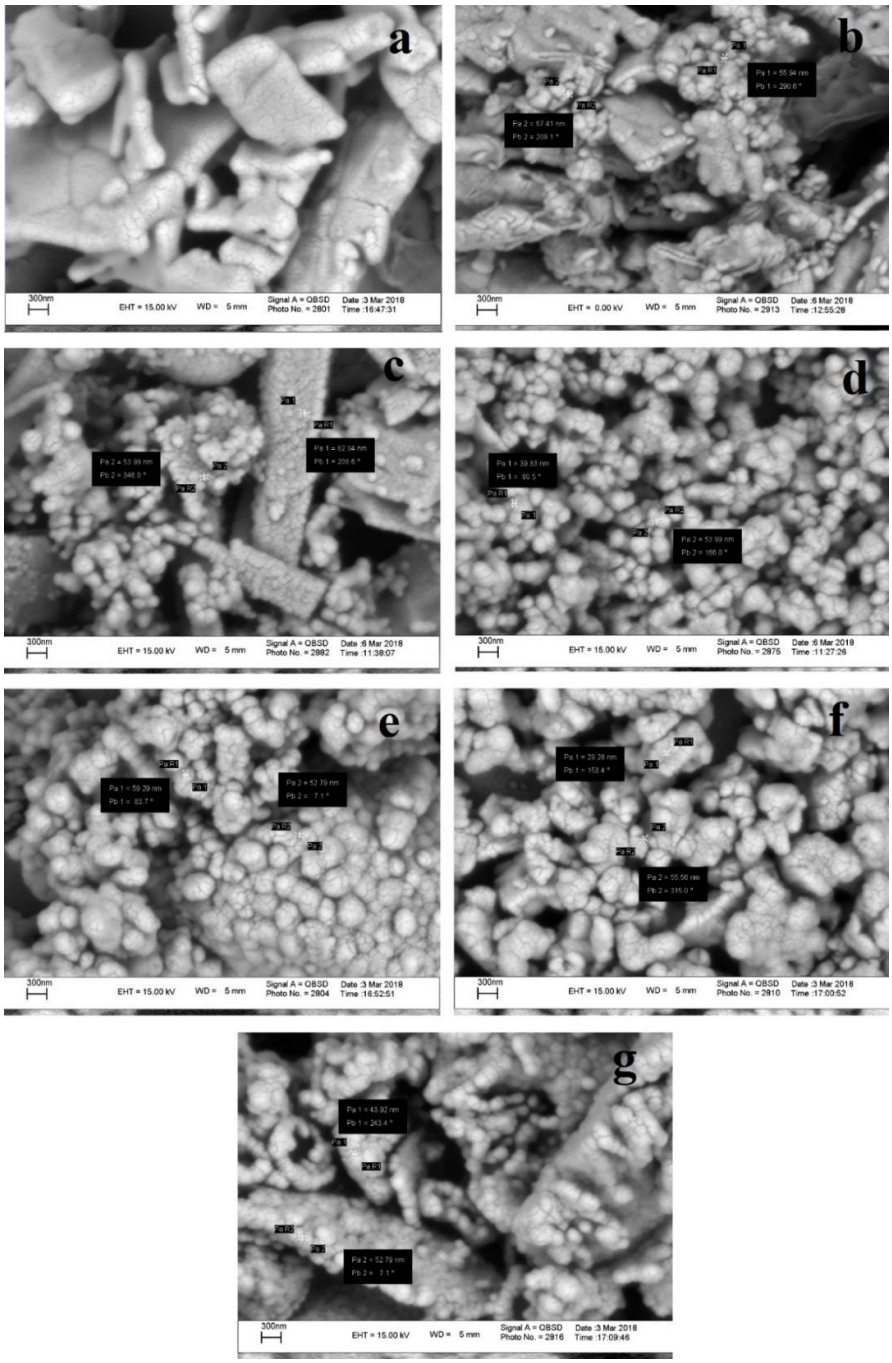
در این رابطه k, β, θ و λ به‌ترتیب زاویهٔ مربوط به قلهٔ پراش، عرض در نصف بیشینه (رادیان)، ثابت شرر (0/9~) و طول موج پرتوایکس(1/5414Å~) می‌باشند. ریخت شناسی نمونه‌های تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شده و در شکل (2a-g) نشان داده شده است. شکل2a مربوط به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختار اکسید بیسموت خالص (Bi_2O_3) است. این تصویر نشان می‌دهد که از تجمع نانوذرات، نانوخوشه‌هایی تقریباً مکعبی شکل با اندازهٔ میانگین 2میکرون تشکیل شده‌اند. افزودن مقادیر مختلف منبع مولیبدن به نانوساختارهای Bi_2O_3، موجب تشکیل نانوذرات Bi_2MoO_6 کروی شکل بر روی بستر Bi_2O_3 شده است. همچنین با افزایش میزان منبع مولیبدن، تعداد و اندازهٔ نانوذرات Bi_2MoO_6 افزایش یافته است و به‌تدریج با کاهش آمار Bi_2O_3، آمار Bi_2MoO_6 افزایش یافته است به‌طوری‌که در نمونه‌های حاوی مقادیر 10 و 12cc منبع مولیبدن، نانوذرات Bi_2MoO_6 بیشتر قابل مشاهده می‌باشند.

خواص اپتیکی نمونه‌های تهیه شده از طریق طیف جذبی مرئی-فرابنفش در محدودهٔ طول موج 200-nm 800 مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شکل(3a,b) طیف جذبی و گاف انرژی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. مقدار گاف انرژی نمونه‌ها از طریق تقاطع خط مماس بر قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$-hν با محور انرژی طبق معادلهٔ2 محاسبه شده و در جدول2 آمده است [15].

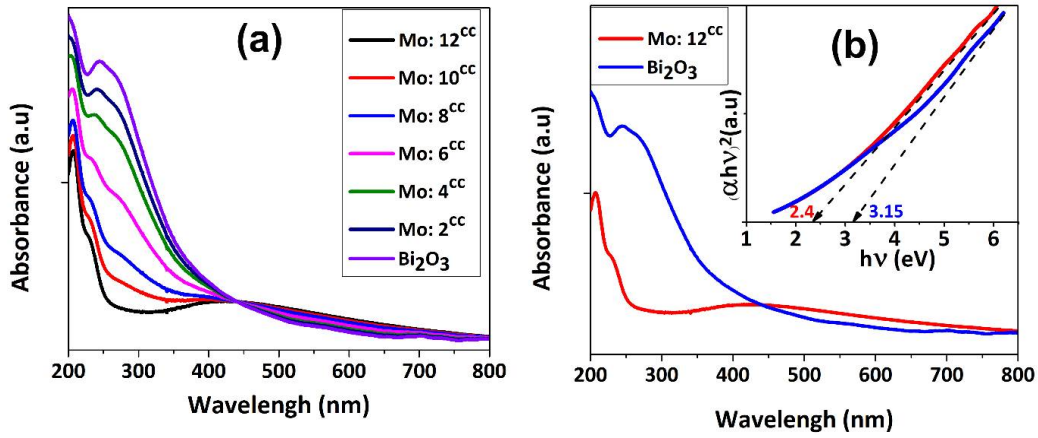
$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \qquad 2$$

در این رابطه α ضریب جذب‌اپتیکی، hν انرژی‌فوتون، B ثابت تناسب و n=0/5 برای گذار مستقیم می‌باشد. همان‌طور که از شکل3b مشاهده می‌شود، با تغییر میزان

منبع مولیبدن در نانوکامپوزیت‌های Bi_2O_3/Bi_2MoO_6 ، طیف جذبی و گاف انرژی نمونه‌ها تغییر یافته است.



شکل2. تصاویر میکروسکوپ الکترونی‌روبشی، a: اکسید بیسموت خالص و اکسید بیسموت حاوی مقادیر (b) : 2^{cc}، (c) : 4^{cc}، (d) : 6^{cc}، (e) : 8^{cc}، (f) : 10^{cc}، و (g) : 12^{cc} منبع مولیبدن.



شکل3. a: طیف جذبی تمام نمونه‌ها و b: نمودار گاف انرژی نانوساختارهای اکسید بیسموت خالص (0^{cc}) و اکسید بیسموت مولیبدنیوم(2^{cc}).

جدول2. گاف انرژی نمونه‌های تهیه شده.

نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف منبع مولیبدن (cc)	گاف انرژی (eV)
0	3/15
2	3/00
4	2/85
6	2/70
8	2/55
10	2/40
12	2/40

مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای نانوساختار اکسید بیسموت خالص و اکسید بیسموت حاوی 12^{cc} مولیبدن به‌ترتیب برابر 3/15 eV و 2/40 eV می‌باشد که برای مشاهدهٔ بهتر فقط گاف انرژی این دو نمونه در تصویر نشان داده شده است. نتایج جدول2 نشان می‌دهد که با افزایش منبع مولیبدن، گاف انرژی نانوساختارها به‌تدریج کاهش یافته است که مطابق با اصل محدودشدگی کوآنتومی، نشانهٔ کاهش اندازهٔ نانوذرات می‌باشد و این نتیجه در توافق کامل با نتیجه به‌دست آمده از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها می‌باشد. این کاهش گاف انرژی توسط تغییر مقدار افزودنی منبع مولیبدن، می‌تواند موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوساختارهای اکسید بیسموت در ناحیهٔ مرئی شود.

به‌منظور بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه شده، از 40میلی‌لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 10mg/Lit به‌عنوان مادهٔ رنگی آلاینده استفاده شده است. محلول حاوی رنگ دارای pH=13 بوده و در تمام مدت آزمایش، دمای آن در 18°C ثابت نگه داشته شده است. مقدار 0/01g از هر نمونه نیز به‌عنوان مادهٔ نیم‌رسانا، جهت تخریب رنگ تحت تابش یک لامپ LED با توان 50W مورد استفاده قرار گرفته است. برای برقراری تعادل جذب-واجذب بین نانوساختار و رنگ، محلول حاوی نمونه به‌مدت نیم ساعت در شرایط تاریکی قرار گرفته و سپس تحت تابش منبع نوری قرار گرفت است. در فواصل زمانی 2دقیقه، مقداری از محلول جهت تعیین طیف جذبی نمونه‌برداری شده و پس از انجام طیف‌سنجی به‌ظرف محلول تحت تابش بازگردانده می‌شد. شکل4 طیف جذبی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل4 مشاهده می‌شود، با تابش منبع نوری از شدت قله جذبی مشخصهٔ متیلن بلو کاسته شده، و با افزایش تدریجی

زمان تابش از غلظت متیلن بلو کاسته شده است. زیرا با آغاز تابش منبع نوری بر نیم‌رسانای اکسید بیسموت و تولید جفت الکترون-حفره توسط فوتون‌های تابشی، فرآیند فوتوکاتالیست آغاز شده و الکترون‌ها و حفره‌ها با شرکت در واکنش کاهش و اکسایش موجب باز شدن حلقه آروماتیک متیلن بلو شده و در نتیجه موجب حذف رنگ از محلول می‌شوند. بیشترین کاهش قلهٔ جذبی یا کاهش غلظت رنگ، مربوط به نانوساختار اکسید بیسموت حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن است که در مدت زمان 24 دقیقه تقریباً 100% متیلن بلو را از آب حذف کرده است. درصد حذف رنگ توسط بقیه نمونه‌ها در مدت زمان مشابه، کمتر از 97% بوده و میزان تخریب متیلن بلو توسط آنها پس از مدت زمانی ثابت بوده و با افزایش زمان تابش، افزایش نیافته است. بالاترین مقدار حذف رنگ توسط اکسید بیسموت خالص در مدت زمان 24دقیقه برابر 97% است که همین مقدار تخریب رنگ توسط نمونه حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن در مدت زمان 14 دقیقه رخ داده است.

تأثیر افزودنی منبع مولیبدن بر فعالیت فوتوکاتالیستی را می‌توان ازطریق پتانسیل باند ظرفیت و هدایت نمونه‌ها توضیح داد. برای روشن شدن مکانیسم تولید الکترون-حفرهٔ تحت تابش فوتون، می‌توان پتانسیل باند ظرفیت (V_B) و باند هدایت (C_B) نمونه‌ها را از معادلات3 محاسبه نمود:

$$E_{CB} = \chi - E^e - \left(E_g / 2\right) \qquad \text{الف3}$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \qquad \text{ب3}$$

$$\chi = \left[(\chi(A))^a (\chi(B))^b (\chi(C))^c\right]^{\frac{1}{(a+b+c)}} \qquad \text{پ3}$$

که در این روابط E_e, E_g, E_{CB}, E_{VB} و χ به‌ترتیب انرژی الکترون‌های آزاد برحسب هیدروژن (4/5 الکترون ولت)، گاف انرژی، پتانسیل باند هدایت، پتانسیل باند ظرفیت، و الکترونگاتیوی مطلق یا الکترونگاتیوی مولیکن[1] که میانگین اولین انرژی یونیزاسیون (E_i) و الکترونخواهی[2] (E_{ea}) می‌باشد. همچنین a، b و c به‌ترتیب تعداد اتم‌های موجود در ترکیبات (فرمول شیمیایی) می‌باشند [28].

در شکل5a موقعیت باندهای رسانش و ظرفیت مربوط به اکسید بیسموت خالص و نمونه حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن، و همچنین مکانسیم تجزیه متیلن بلو توسط نمونه‌ها نشان داده شده است. هنگامی که یک نیم‌رسانا تحت تابش نور قرار می‌گیرد، فوتون‌های رسیده به نیم‌رسانا موجب تولید جفت‌های الکترون-حفره می‌شوند. حفره‌های تولید شده در باند ظرفیت در واکنش اکسیداسیون، و الکترون‌های موجود در باند هدایت در واکنش کاهش شرکت می‌کنند. همان‌طور که از شکل5a مشاهده می‌شود، هر دو مقدار انرژی باندهای ظرفیت و هدایت نانوکامپوزیت Bi_2O_3/Bi_2MoO_6 بالاتر از مقادیر انرژی باندهای ظرفیت و هدایت Bi_2O_3 هستند. از این رو، الکترون‌های تولید شده در باند هدایت Bi_2MoO_6 به باند هدایت Bi_2O_3 انتقال می‌یابند. همچنین با توجه به سطح انرژی بالاتر باند ظرفیت Bi_2MoO_6، حفره‌های تولید شده در باند ظرفیت آن به باند ظرفیت Bi_2MoO_6 منتقل می‌شوند. این تفکیک الکترون‌ها و حفره‌ها، مانع از بازترکیب سریع جفت الکترون-حفره شده و باعث افزایش کارایی فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت Bi_2MoO_6 در مقایسه با Bi_2O_3 خالص می‌شود.

[1] Mulliken

[2] affinity

شکل5b کاهش شدت جذب نسبی قله متیلن بلو توسط نمونه‌های تهیه شده برحسب زمان را نشان می‌دهد، که با افزایش زمان تابش از شدت جذب آن کاسته شده است. از دیدگاه اقتصادی، پایداری فوتوکاتالیست‌ها عامل مهمی است که علاوه بر فعالیت فوتوکاتالیستی، باید برای کاربرد در مقیاس بزرگ مورد توجه قرار گیرد. به‌همین منظور برای بررسی پایداری نانوکامپوزیت‌ها، آزمایش تخریب انجام شده و نتایج در شکل5c نشان داده شده است. در هر سیکل، نانوکامپوزیت حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن، توسط سانتریفیوژ از محلول جداسازی شده و بعد از شستشو با الکل اتانول و خشک شدن، دوباره به‌عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل5c بازیابی نمونه در سه سیکل انجام شده و نتایج نشان می‌دهد که میزان تخریب متیلن بلو توسط نمونه بعد از سه بار بازیابی تغییر چندانی نکرده است.

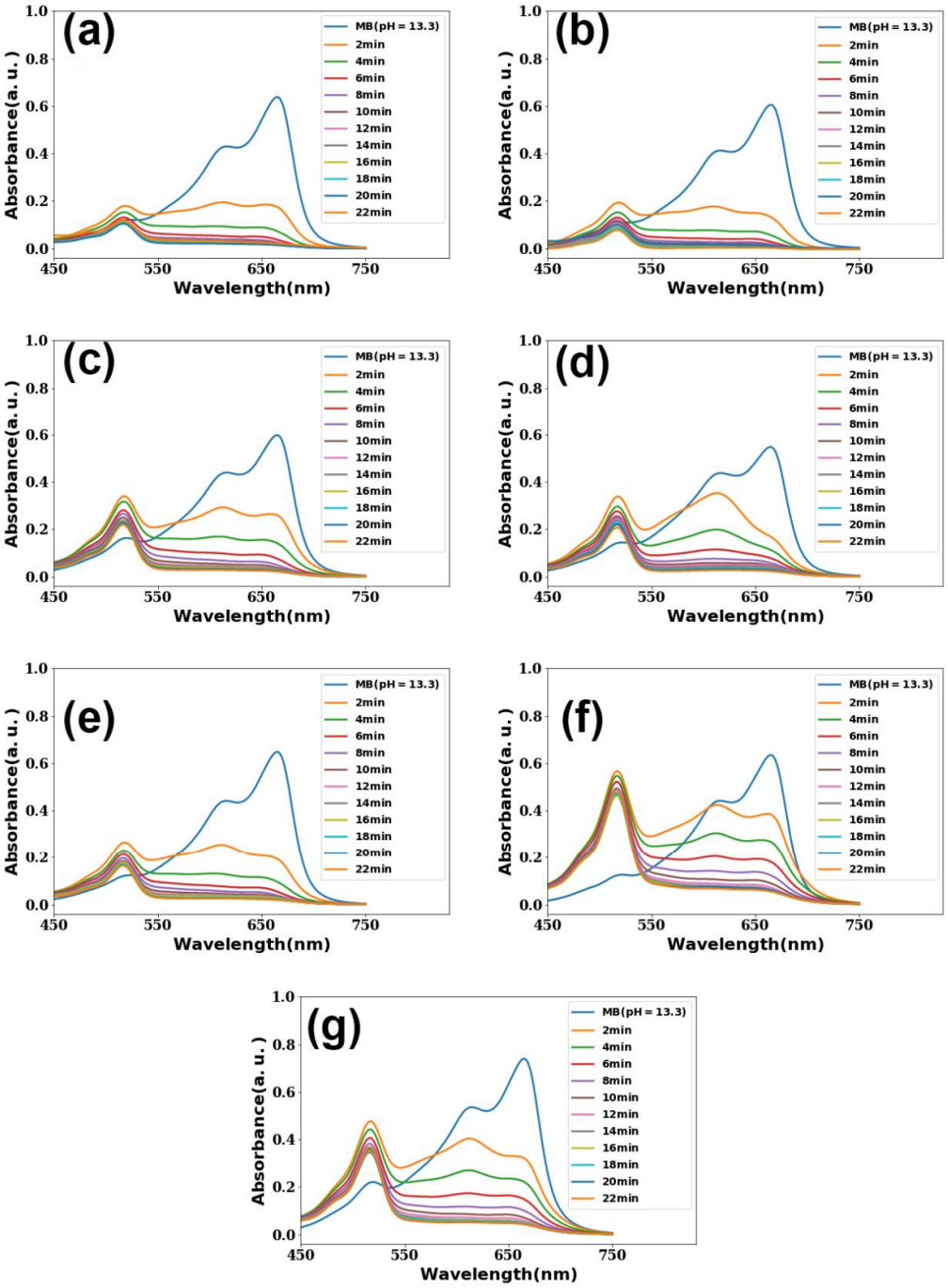
برای مقایسهٔ بهتر فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، از مکانسیم لانگمویر-هینشلوود جهت بررسی سینتیک تخریب فوتوکاتالیستی مطابق رابطهٔ زیر استفاده شده است [29]:

$$Ln(\frac{C_0}{C}) = k_{app}t \qquad 4$$

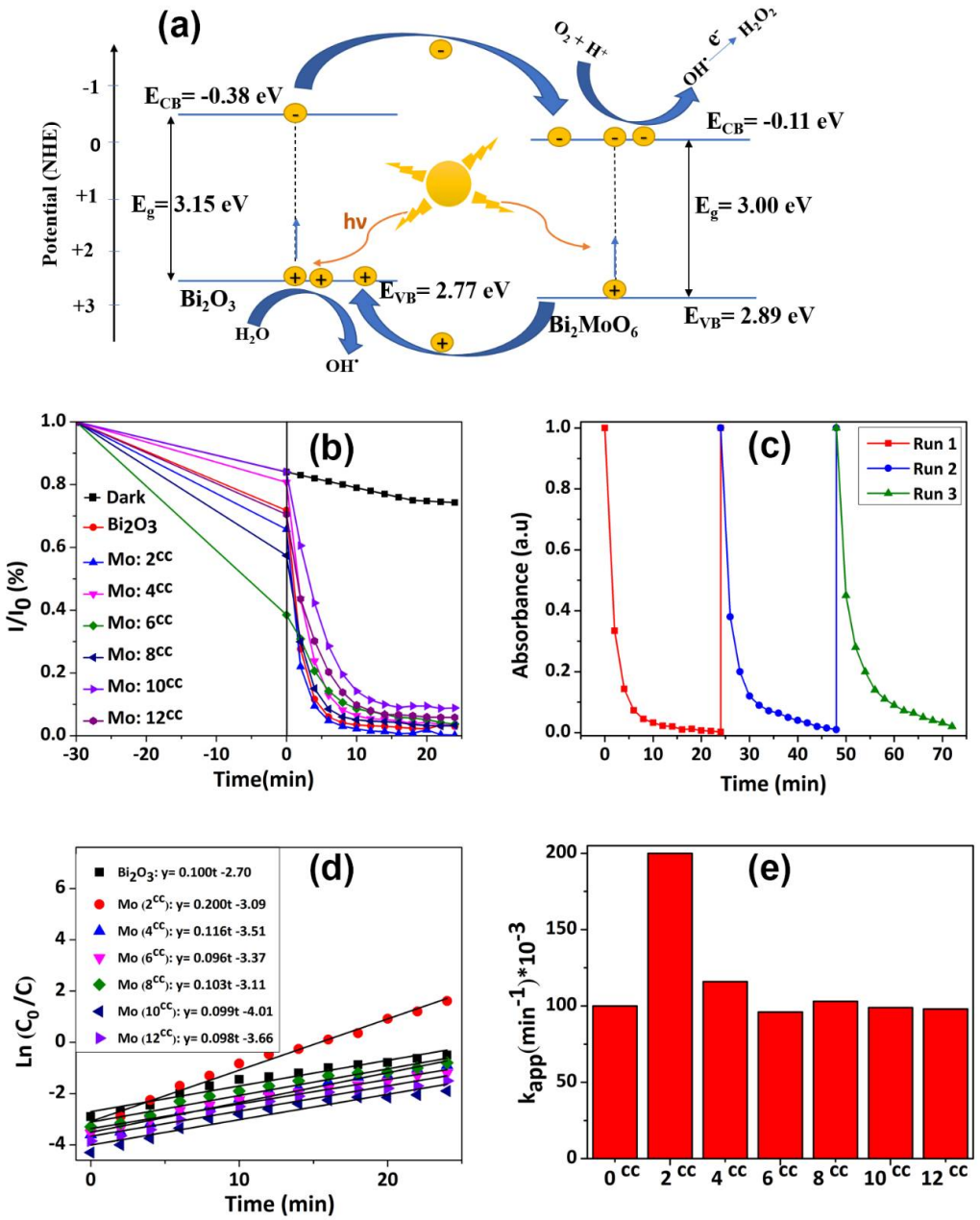
در رابطهٔ3، k_{app} و t به‌ترتیب ثابت سرعت و مدت زمان تابش نور می‌باشند. مطابق رابطهٔ فوق مقدار ثابت سرعت را می‌توان از شیب نمودار $Ln(C_0/C)$ برحسب زمان به‌دست آورد. مقادیر ثابت سرعت همهٔ نمونه‌ها از طریق رابطهٔ4 محاسبه شده و نمودار $Ln(C_0/C)$-t و نمودار میله‌ای ثابت سرعت همه نمونه‌ها به‌ترتیب در شکل(5d,e) نشان داده شده است. از مقایسهٔ مقادیر ثابت سرعت شکل5e مشاهده می‌شود که بالاترین ثابت سرعت در میان همهٔ نمونه‌ها، مربوط به اکسید بیسموت حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن بوده و مقدار آن برابر $0/2min^{-1}$ است. همچنین مقدار ثابت سرعت مربوط به نانوساختار اکسید بیسموت خالص برابر $0/1min^{-1}$ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که افزودن منبع مولیبدن باعث تغییر فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها شده و با افزودن 2^{cc} منبع مولیبدن، فعالیت فوتوکاتالیستی اکسید بیسموت، 2 برابر افزایش یافته است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوساختارهای اکسید بیسموت خالص و اکسید بیسموت حاوی مقادیر مختلف منبع مولیبدن با کمک امواج فراصوت تهیه شده و تأثیر افزودنی منبع مولیبدن بر کارایی فوتوکاتالیستی نانوساختار اکسید بیسموت از طریق حذف متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نشان داد که با افزایش منبع مولیبدن، از شدت قله‌های پراش اکسید بیسموت کاسته شده و نمونه حاوی 12^{cc}مولیبدن، به اکسید بیسموت مولیبدنیوم(Bi_2MoO_6) تبدیل شده است. همچنین افزایش میزان منبع مولیبدن موجب کاهش گاف انرژی اکسید بیسموت شده است. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌ها نشان داد که میزان افزودنی منبع مولیبدن، به‌شدت بر ثابت سرعت نمونه‌ها تأثیر گذاشته و نمونهٔ اکسید بیسموت حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن دارای ثابت سرعت دو برابر نسبت به اکسید بیسموت بوده و طی مدت 24 دقیقه 100% متیلن بلو را از آب حذف کرده است.



شکل4. طیف جذبی و کاهش قله جذبی متیلن بلو توسط نانوساختارهای، a: اکسید بیسموت خالص، و نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر (b): 2^{cc}، (c): 4^{cc} ، (d): 6^{cc}، (e): 8^{cc} ، (f): 10^{cc} و (g): 12^{cc} منبع مولیبدن.



شکل5. a: پتانسیل باند ظرفیت، رسانش اکسید بیسموت و نانوکامپوزیت حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن b: نمودار جذب نسبی نمونه‌ها برحسب زمان، c: بازیابی نانوکامپوزیت حاوی 2^{cc} منبع مولیبدن بعد از سه سیکل، d: نمودار $Ln(C_0/C)$-t و e: ثابت سرعت نمونه‌های تهیه شده.

مرجع‌ها

[1] X. Qu, J. Brame, Q. Li, P.J. Alvarez, Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse, Accounts of Chemical Research, 46 (2013) 834-843.
doi.org/10.1021/ar300029v

[2] G. Pirgholi-Givi, S. Farjami-Shayesteh, Y. Azizian-Kalandaragh, The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water, Physica B: Condensed Matter, 578 (2020) 411886
doi.org/10.1016/j.physb.2019.411886

[3] V. Ponnusami, S. Vikram, S. Srivastava, Guava (Psidium guajava) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 276-286.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.107

[4] T.V. Nguyen, R. Zhang, S. Vigneswaran, H.H .Ngo, J. Kandasamy, P. Mathes, Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX®), Desalination, 276 (2011) 96-102.
doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.028

[5] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Journal of Hazardous Materials, 154 (2008) 337-346.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.031

[6] X.Q. Yang, X.X. Zhao, C.Y. Liu, Y. Zheng, S.J. Qian, Decolorization of azo, triphenylmethane and anthraquinone dyes by a newly isolated Trametes sp. SQ01 and its laccase, Process Biochemistry, 44 (2009) 1185-1189.
doi.org/10.1016/j.procbio.2009.06.015

[7] J. Wang, C. Liu, S. Yang, X. Lin, W. Shi, Fabrication of a ternary heterostructure BiVO4 quantum dots/C60/g-C3N4 photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 136 (2020) 109164.
doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109164

[8] R. Ullah, J. Dutta, Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 156 (2008) 194-200.
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.033

[9] Y. Wang, H. Yang, X. Sun, H. Zhang, T. Xian ,Preparation and photocatalytic application of ternary n-BaTiO3/Ag/p-AgBr heterostructured photocatalysts for dye degradation, Materials Research Bulletin, 124 (2020) 110754.
doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110754

[10] T. Di, Q. Xu, W. Ho, H. Tang, Q. Xiang, J. Yu, Review on metal sulphide-based Z-scheme photocatalysts, ChemCatChem, 11 (2019) 1394-1411.
doi.org/10.1002/cctc.201802024

[11] T. Munawar, F. Iqbal, S. Yasmeen, K. Mahmood, A. Hussain, Multi metal oxide NiO-CdO-ZnO nanocomposite–synthesis, structural, optical, electrical properties and enhanced sunlight driven photocatalytic activity, Ceramics International, 46 (2020) 2421-2437.
doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.236

[12] J. Tian, Q. Shao, J. Zhao, D. Pan, M. Dong, C. Jia, T. Ding, T. Wu, Z. Guo, Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO2/ZrO2 composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B, Journal of Colloid and Interface Science, 541 (2019) 18-29.
doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.069

[13] R. Venkatesan, S. Velumani, A. Kassiba, Mechanochemical synthesis of nanostructured BiVO4 and investigations of related features, Materials Chemistry and Physics, 135 (2012) 842-848.
doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.069

[14] G. Pirgholi-Givi, S. Farjami-Shayesteh, Y. Azizian-Kalandaragh, The influence of preparation parameters on the photocatalytic performance of mixed bismuth titanate-based nanostructures, Physica B: Condensed Matter, 575 (2019): 311572
doi.org/10.1016/j.physb.2019.07.007

[15] R. He, J. Zhou, H. Fu, S. Zhang, C. Jiang, Room-temperature in situ fabrication of

doi.org/10.1111/j.1151-916.2002.tb00340.x

[23] H.-O. Jungk, C. Feldmann, Polyol mediated synthesis of sub-micrometer Bi2O3 particles, Journal of Materials Science, 36 (2001) 297-299. doi: 10.1023/A:1004895605613

[24] X. Yang, X. Lian, S. Liu, C. Jiang, J. Tian, G. Wang, J. Chen, R. Wang, Visible light photoelectrochemical properties of β-Bi2O3 nanoporous films: A study of the dependence on thermal treatment and film thickness, Applied Surface Science, 282 (2013) 538-543. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.007

[25] J.-L. Ortiz-Quiñonez, I. Zumeta-Dubé, D. Díaz, N. Nava-Etzana, E. Cruz-Zaragoza, P. Santiago-Jacinto, Bismuth oxide nanoparticles partially substituted with EuIII, MnIV, and SiIV: Structural, spectroscopic, and optical findings, Inorganic Chemistry, 56 (2017) 3394-3403. doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02923

[26] Y. Qiu, M. Yang, H. Fan, Y. Zuo, Y. Shao, Y. Xu, X. Yang, S. Yang, Phase-transitions of α- and β-Bi_2O_3 nanowires, Materials Letters, 65 (2011) 780-782. doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.045

[27] A. Phuruangrat, S .Putdum, P. Dumrongrojthanath, S. Thongtem, T. Thongtem, Hydrothermal synthesis of Bi2MoO6 visible-light-driven photocatalyst, Journal of Nanomaterials, 2015. doi.org/10.1155/2015/135735

[28] H. Cheng, B. Huang, Y. Dai, X. Qin, X. Zhang, Z. Wang, M. Jiang, Visible-light photocatalytic activity of the metastable Bi20TiO32 synthesized by a high-temperature quenching method, Journal of Solid State Chemistry, 182 (2009) 2274-2278. doi.org/10.1016/j.jssc.2009.06.006

[29] A. Martínez-de La Cruz, S.O. Alfaro, Synthesis and characterization of nanoparticles of α-Bi2Mo3O12 prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B, Solid State Sciences, 11 (2009) 829-835. doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.007

Bi2O3/g-C3N4 direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity, Applied Surface Science, 430 (2018) 273-282. doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.191

[16] Y. Yan, Z. Zhou, Y. Cheng, L. Qiu, C. Gao, J. Zhou, Template-free fabrication of α-and β-Bi2O3 hollow spheres and their visible light photocatalytic activity for water purification, Journal of Alloys and Compounds, 605 (2014) 102-108. doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.111

[17] S. Fakhri-Mirzanagh, K. Ahadzadeh-Namin, G.P. Givi, J. Farazin, Y. Azizian-Kalandaragh, The effect of capping agent on the structural, optical properties and photocatalytic activity of MgO nanostructures, Physica B: Condensed Matter, 583 (2020) 412064. doi.org/10.1016/j.physb.2020.412064

[18] A.L. Pereira, D. Errandonea, A. Beltrán, L. Gracia, O. Gomis, J.A. Sans, B. García-Domene, A. Miquel-Veyrat, F. Manjón, A. Muñoz, Structural study of α-Bi2O3 under pressure, Journal of Physics: Condensed Matter, 25 (2013) 475402. doi: 10.1088/0953-8984/25/47/475402

[19] T. Gujar, V. Shinde, C. Lokhande, S.-H. Han, Electrosynthesis of Bi2O3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors, Journal of Power Sources, 161 (2006) 1479-1485. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.036

[20] L. Zhou, W. Wang, H. Xu, S. Sun, M. Shang, Bi2O3 hierarchical nanostructures: controllable synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis, Chemistry–A European Journal, 15 (2009) 1776-1782. doi.org/10.1002/chem.200801234

[21] H. Weidong, Q. Wei, W. Xiaohong, D. Xianbo, C. Long, J. Zhaohua, The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol–gel method, Thin Solid Films, 515 (2007) 5362-5365. doi.org/10.1016/j.tsf.2007.01.031

[22] L. Mädler, S.E. Pratsinis, Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis, Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 1713-1718.